

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **60221470 A**

(43) Date of publication of application: **06.11.85**

(51) Int. Cl

**C09D 3/82  
// C08G 77/54  
C08J 7/04**

(21) Application number: **59077155**

(22) Date of filing: **17.04.84**

(71) Applicant: **SHIN ETSU CHEM CO LTD**

(72) Inventor: **ITO KUNIO  
KOSAKAI SHOHEI  
SHIMIZU HISASHI  
HINOTO YUJI  
YOSHIOKA HIROSHI**

**(54) CURED FILM-FORMING AGENT**

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** A cured film-forming agent, consisting of a room temperature curing polysilazane or polysiloxane, and capable of giving improved abrasion resistance, water repellency, etc. to the surface of plastic materials, ceramics, etc.

**CONSTITUTION:** A cured film-forming agent obtained by adding metal powder, etc. to a curable organosilicon compound expressed by the formula [R<sup>aa</sup>Si

(NH)<sub>4-a/2</sub>]<sub>m</sub>[R<sup>2b</sup>SiO<sub>4-b/2</sub>]<sub>n</sub> (R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> are H or monofunctional organic group; a and b are 0W1.5; m is <sup>3</sup>1; n is <sup>3</sup>0), e.g. polysilazane or polysiloxane consisting of the unit formula expressed by CH<sub>3</sub>Si(NH)<sub>1.5</sub>. The resultant agent is diluted for use.

**EFFECT:** Films having improved elctric conductivity and electromagnetic wave shielding properties are obtained by addition of metal powder thereto.

**COPYRIGHT:** (C)1985,JPO&Japio

## ⑫ 特許公報 (B2)

平2-9069

⑬ Int. Cl. 5

C 09 D 183/14

識別記号

P MM

庁内整理番号

6609-4 J

⑭ 公告 平成2年(1990)2月28日

発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 硬化皮膜形成剤

⑯ 特願 昭59-77155

⑯ 公開 昭60-221470

⑯ 出願 昭59(1984)4月17日

⑯ 昭60(1985)11月6日

⑰ 発明者 伊藤 邦雄 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社  
シリコーン電子材料技術研究所内⑰ 発明者 小堺 正平 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社  
シリコーン電子材料技術研究所内⑰ 発明者 清水 久司 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社  
シリコーン電子材料技術研究所内⑰ 発明者 日戸 悠治 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社  
シリコーン電子材料技術研究所内⑰ 発明者 吉岡 博 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社  
シリコーン電子材料技術研究所内

⑯ 出願人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号

⑯ 代理人 弁理士 山本 充一

審査官 市川 信郷

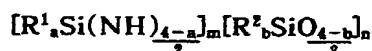
⑮ 参考文献 特開 昭60-163968 (JP, A)

I

2

## ⑯ 特許請求の範囲

## 1 一般式



(ここにR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は水素原子または同種あるいは異種の1価の飽和有機基、芳香族基または加水分解性有機基から選択される原子または基、a、bは0~1.5の正数、m≥1、n≥0)で示される硬化性有機けい素化合物よりなる硬化皮膜形成剤。

2 硬化性有機けい素化合物が単位式CH<sub>2</sub>Si(NH)<sub>1-s</sub>からなるものである特許請求の範囲第1項記載の硬化皮膜形成剤。

3 硬化性有機けい素化合物が単位式CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>s</sub>NHからなるものである特許請求の範囲第1項記載の硬化皮膜形成剤。

## 発明の詳細な説明

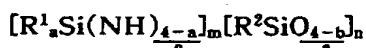
本発明は常温硬化性のポリシラザンまたはポリ

シロキサザンよりなる硬化皮膜形成剤に関するものである。

無機質材料やプラスチック材料は、その表面を各種表面処理剤で処理することにより表面の性質を改良し、更に高性能化、応用範囲の拡大化の努力が種々研究されてきており、とくにプラスチック物品はそのすぐれた加工性から各種工業製品が家庭用品にまで広汎に使用されているが、これは表面硬度が低く、摩耗抵抗も小さいためにその用途が制約されるという不利をもつものであった。そのため、このプラスチック物品の表面をシリコーン系組成物で被覆するという方法が提案されており、例えば式 CH<sub>2</sub>Si(OH)<sub>2</sub>の部分縮合物とコロイダルシリカとの水—アルコール溶液を酸などの縮合触媒の存在下でプラスチック物品の表面に被覆せるとという方法などが知られている（特公昭52-39691号、特公昭56-18624号・特開昭55-94971号各公報参照）。しかし、この種の組成物は

1) 溶液の安定性が乏しく、2) 硬化に加熱が必要とされる、3) 硬化膜とプラスチックとの接着性が弱く、この接着には一般にプライマーの使用が必要とされるという欠点があるため、耐熱性に乏しいプラスチックには著しい制限が加わるし、プライマーの処理は塗布工程が二重となるので工程のロスが大きくプラスチック自体への影響もあるという不利も伴なうものであつた。

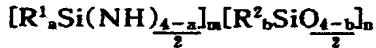
本発明はこのような不利を解決した各種基体表面上の硬化皮膜形成剤に関するものであり、これ 10 なものとしては構成単位が式



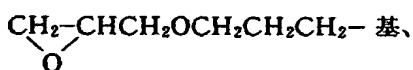
(ここに  $R^1$ 、 $R^2$  は水素原子または同種あるいは異種の 1 個の飽和有機基、芳香族基または加水分解性有機基から選択される原子または基、 $a$ 、 $b$  は  $0 \sim 1.5$ 、 $m \geq 1$ 、 $n \geq 0$ ) で示される硬化性有機ケイ素化合物よりなる硬化皮膜形成剤を特徴とするものである。

すなわち、本発明者らは無機質材料やプラスチック材料など各種材質の表面にプライマーの塗布なしで耐摩耗性の皮膜を形成させることのできる組成物について種々検討した結果、上記した一般式で示されるポリシラザンまたはポリシロキサンが常温硬化性で、しかもこの硬化皮膜がプライマーの使用をしなくても接着性が良好であるということを見出すと共に、これに硬化触媒や充填剤、さらにはその他の添加剤を加えれば各種の物性をもつ硬化皮膜を容易に得ることができるということを確認して本発明を完成させた。

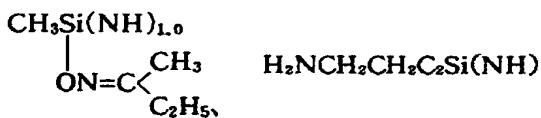
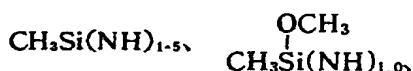
本発明の硬化皮膜形成剤は前記した一般式



で示され、この  $R^1$ 、 $R^2$  は水素原子またはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、フェニル基、トリル基などのアリール基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、またはこれらの基の炭素原子に結合した水素原子の一部または全部を塩素原子で置換した塩素化炭化水素基、メトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基、アミノ基、シクロヘキシルアミノ基、オキシム基、ピニロキシ基などの加水分解可能な基、さらにはエポキシ基などの官能基を含有する。



NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—基などのように置換炭化水素基から選択される原子または基で、 $a$ 、 $b$  が 0 ~ 1.5、 $m \geq 1$ 、 $n \geq 0$  とされるものである。なお、この有機基の種類や組合せによって耐摩耗性、撥水性、撥油性、離型性、潤滑性、防汚性などの特性を改良することができるが、この具体的な構成単位が式



などであるもの、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Si(NE)<sub>1.5</sub> 単位と CH<sub>3</sub>Si(NH)<sub>1.5</sub> 単位との共重合体、[(CH<sub>3</sub>Si(NH)<sub>1.5</sub>)<sub>n</sub>]

位と  $\left[ \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ Si-O \\ | \\ CH_3 \end{array} \right]_n$  単位とよりなるブロック共重合体

合 体、[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(NH)<sub>1.0</sub>]<sub>n</sub> 单 位 と  
[C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SiO<sub>1.5</sub>]<sub>n</sub> 单位とからなるブロック共重合体などが例示される。

このポリシラザン、ポリシロキサンは公知の方法で作ることができ、例えば米国特許第 2564674 号明細書などにも記載されているように、けい素に結合したハロゲン原子を有するハロシランを溶媒中でアンモニア、第 1 級アミンと反応させれば容易に得ることができる。この反応は比較的低温で行なわれ、ポリシロキサンの場合には

一般式 [R<sub>a</sub>SiO<sub>4-a</sub>]<sub>n</sub> で示されるオルガノポリシリキサンにそのブロック当り少なくとも 2 個の SiX (X はハロゲン原子) 基を含有するハロシリキサンあるいはこれとハロシランとの混合物を添加し、これにアンモニアまたは第 1 級アミンを反応させることによって合成することができる。

本発明の硬化皮膜形成剤は上記したポリシラザン、ポリシロキサンが一般に室温では固体状を呈しているので、キシレン、トルエン、ヘキサン、シクロパラフィン、四塩化炭素、二塩化メチ

レンなどの溶剤で希釈し、この溶液中に被処理物を浸漬するか、この溶液を噴霧して被処理物の表面にこの溶液を塗布すればよく、この塗膜が常温で硬化して各種基体の表面によく接着した硬化皮膜を形成させることができる。

この塗膜は最終的にはその大部分または全部がシロキサン結合をもつものとなるのであるが、この塗膜が各種材質の表面によく接着するのは、シラザン結合が加水分解するときに生成するシラノール基が活性に富むものであり、これによつて接着性が著しく高められるためと考えられる。

なお、各種材質に塗布された塗膜は上記したように常温で硬化するが、塗布後に熱風処理、赤外線照射などによって加熱すれば硬化を促進することができるし、この処理溶液にシラノール縮合触媒として知られているすず、鉛、鉄などの脂肪酸塩やアルキルチタネートを添加しておけば、この硬化をさらに促進させることができる。また、この有機基としてアクリル基、メタクリロキシ基などを導入しておけば常温硬化後の紫外線、電子線の照射によってその架橋密度をさらに高めることができる。なお、この処理溶液にガラスビーズ、石英粉、カーボン、グラファイト、タルク、マイカ、さらには銀、銅、ニッケル、アルミニウム、亜鉛などの金属粉末、アルミナ、亜鉛華、酸化チタンなどの金属酸化物、ガラス繊維、カーボン繊維、有機繊維などの繊維物質、窒化ほう素、炭化けい素、窒化けい素などのセラミック粉末などを必要に応じて添加してもよく、特に多量に金属粉、金属フレーク、金属繊維を添加したものはその硬化膜が導電性となるので、これが電磁波しゃへい材として有用なものになるという有利性が与えられる。本発明のシラザン、シロキサザン溶液はプラスチックの表面の耐摩耗性の改良に特に有効であるがセラミック、ガラス、ほうろう、セメントコンクリート、タルクなどの無機材料、酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化コバルトなどの金属酸化物、アルミニウム、鉄、ニッケル、コバルト、すず、亜鉛、銅、銀、金などの金属、さらにはこれらの組合せによる複合材料などの表面処理にも有效地に活用することができる。

つぎに本発明の実施例をあげる。

寒施例 1

メチルトリクロロシラン ( $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ) 20 g を  
塩化メチレン 200 ml に溶解して 5 °C 以下に冷却し、  
液温を 15 °C 以下に保つようにしながらこわにアン

5 モニアガスを3時間吹込んだのち、冷却を止めてさらに2時間攪拌を続け、ついで昇温して1時間還流して過剰のアンモニアを追い出したのち冷却し、副生したNH<sub>4</sub>Clを沪別して得た沈澱を塩化メチレンで洗浄したところ、無色透明なポリシラ  
10 ザン溶液が得られた。

## 10 ザン溶液が得られた。

つぎに、このポリシラザン溶液をアクリル樹脂成形品、ポリカーボネート樹脂成形品に含浸塗布したのち室温で72時間放置したところ、これらの表面に無色透明な皮膜のついた成形品が得られた。

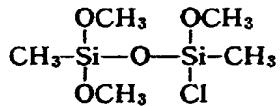
15 ので、この皮膜についての接着テストをASTM  
D 3359の方法でしらべたところ、これはクラス  
5の完全接着を示し、この皮膜をNo.0000のスチー  
ルウールで摩擦してその耐摩耗性をしらべたとこ  
ろ、これは全くくもりを生ぜず、良好な透明性を  
20 維持していた。

20 維持していた。

なお、比較のため、上記のような処理が行なわ  
ない成形品について同様のテストを行なつたとこ  
ろ、これは著しくもりが生じた。

## 実施例 2

## 25 メチルトリクロロシラン60モルと式



30 で示されるオルガノクロロシロキサン40モルとの  
混合物を塩化メチレン150mlに溶解し、実施例1  
と同じ方法でポリシロキサンを合成した。

つぎにこのポリシロキササンの20%塩化メチレン濃度100%にヘキサメチルジシロキサン2%

35 平均粒径が $2\mu\text{m}$ のニッケル粉末50gおよびジブチルズチジラウレート0.1gをミキサーで均一に分散させ、これをアクリル樹脂板上にワイヤーバーを用いて塗布し室温に72時間放置したところ、表面に $30\mu\text{m}$ の厚さの無色透明な皮膜が完全に接着

したアクリル樹脂板が得られ、この皮膜は体積固有抵抗が $0.2\Omega \cdot \text{cm}$ であるすぐれた導電性を示す、電磁波しやへい材として有用なものであつた。